

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 3 年 6 月 6 日

出 願 番 号
Application Number: 特願 2 0 0 3 - 1 9 4 6 0 9
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 1 9 4 6 0 9]

REC'D 24 JUN 2004

WIPO PCT

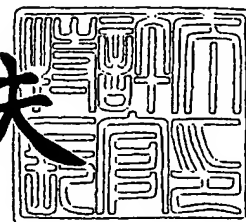
出 願 人
Applicant(s): ダイセル化学工業株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 4 月 1 6 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 PTK-000471

【提出日】 平成15年 6月 6日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C07C 69/675

C07C 67/10

C08G 63/08

【発明者】

【住所又は居所】 山口県岩国市錦見 5 丁目 8 - 3 7

【氏名】 中本 政信

【発明者】

【住所又は居所】 広島県大竹市玖波 4 丁目 4 番 1 号粹心寮 4 0 1

【氏名】 伊藤 雅章

【特許出願人】

【識別番号】 000002901

【氏名又は名称】 ダイセル化学工業株式会社

【代表者】 小川 大介

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013859

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

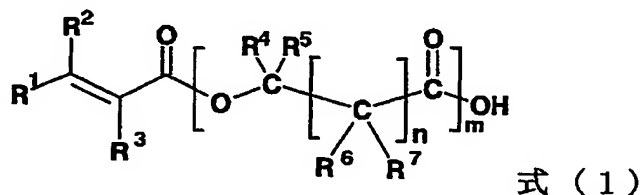
【書類名】 明細書

【発明の名称】 カルボン酸末端基を有するラクトン系ポリエステル不飽和単量体の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 カルボン酸基を有するラジカル重合性不飽和単量体と環状ラクトンとを、カルボン酸基を有するラジカル重合性不飽和単量体と環状ラクトンとの合計 100 重量部に対し 1 重量部～50 重量部の水を添加の上、酸性触媒を用いて反応させ、続いて減圧脱低沸（反応）させることを特徴とする、構造式（1）のラクトン系ポリエステル不飽和単量体の製造方法。

【化 1】



（式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 および R^7 は水素原子、炭素数 1～10 の置換または無置換アルキル基、置換または無置換アリール基、置換または無置換アルコキシカルボニル基、置換または無置換アルコキシ基、置換または無置換アリールオキシ基、ハロゲン原子より選ばれる置換基を表す。又、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 および R^7 は互いに結合して 1 または 2 以上の環を形成しても良い。 n は 1 から 7 の整数、 m は 1 から 100 の整数である。）

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、カルボン酸末端基を有するラクトン系ポリエステル不飽和単量体の製造法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

自動車、電気・電子、建築等の広範な産業分野において汎用されている重要な産業資材として、光硬化レジスト材料、熱硬化性塗料、接着剤、架橋材、紙や織

維や皮革の改質剤等の高機能材料が挙げられる。これらに対し、カルボン酸基を有するラジカル重合性不飽和単量体は、重要な原料または中間体として、極めて広範囲に用いられているが、所望の製品物性を持った高機能材料を得るためには、各々の用途に応じて、最も適したカルボン酸基含有ラジカル重合性不飽和単量体を慎重に選択する必要がある。

これらカルボン酸基含有ラジカル重合性不飽和単量体の中でも、分子鎖の片端にラジカル重合性不飽和基、もう一端にカルボン酸基を有するポリエステル不飽和単量体は、分子構造の中間部分にさまざまな構造を導入できることから、高機能性材料の原料として極めて重要であり、この安価で効率的な製造法が求められていた。

【0003】

従来、カルボン酸末端基を有するポリエステル不飽和単量体の製造法としては、塩基の存在下にカルボン酸ハロゲン化物またはカルボン酸活性エステル化物またはカルボン酸無水物と ω -ヒドロキシカルボン酸を反応させる方法、およびカルボン酸と ω -ハロゲノカルボン酸とを反応させる方法が挙げられるが、この方法では一般に原料が高価でかつ、大量の副生成物除去工程が必要となるため、工業的な有用性は低い。

【0004】

また、別の方法として、カルボン酸基を有するラジカル重合性不飽和単量体と環状ラク톤を、酸性触媒の存在下で反応させる方法が報告されている（特許文献1参照。）が、この方法では、反応初期に生成する長鎖ポリエステルのカルボン酸基含有ラジカル重合性不飽和単量体による切断反応の反応速度が遅いため、十分な原料カルボン酸基含有ラジカル重合性不飽和単量体の転化率に到達させて、所望のラクトン付加量および分子量分布の製品を得るには長時間を要することから、熱履歴により色相等の品質が悪化しがちで製造効率が悪いという問題があった。一方、反応を早めるために酸性触媒の量を増やすと製品色相に悪影響を及ぼす上、さらに副反応生成物が増加して製品の純度が低下するという欠点が生じた。

【0005】

【特許文献 1】

特開昭 60-67446 号公報

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、実用的な品質のカルボン酸末端基を有するラクトン系ポリエステル不飽和単量体を低コストで製造する方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

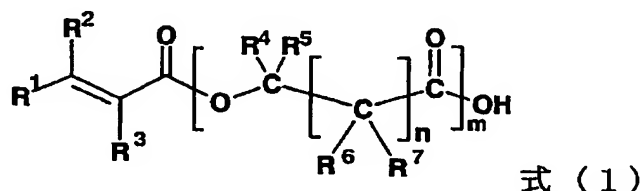
本発明者らは鋭意研究を行なった結果、カルボン酸基を有するラジカル重合性不飽和単量体と環状ラクトンとを、適切に制御された量の水の共存下に酸性触媒を用いて反応させることにより、原料であるカルボン酸基を有するラジカル重合性不飽和単量体の転化率を向上させることができ、減圧脱低沸（反応）工程と組み合わせることで実用的な品質のカルボン酸末端基を有するラクトン系ポリエステル不飽和単量体を低コストで得ることが出来ることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。

【0008】

即ち、本発明は、カルボン酸基を有するラジカル重合性不飽和単量体と環状ラクトンとを、カルボン酸基を有するラジカル重合性不飽和単量体と環状ラクトンとの合計 100 重量部に対し 1 重量部～50 重量部の水を添加の上、酸性触媒を用いて反応させ、続いて減圧脱低沸（反応）させることを特徴とする、構造式（1）のラクトン系ポリエステル不飽和単量体の製造方法を提供するものである。

【0009】

【化 2】



（式中、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶およびR⁷は水素原子、炭素数1～10の置換または無置換アルキル基、置換または無置換アリール基、置換また

は無置換アルコシカルボニル基、置換または無置換アルコキシ基、置換または無置換アリールオキシ基、ハロゲン原子より選ばれる置換基を表す。又、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 および R^7 は互いに結合して1または2以上の環を形成しても良い。 n は1から7の整数、 m は1から100の整数である。)

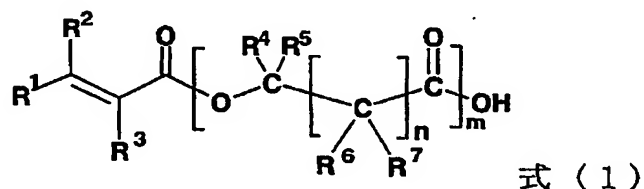
【0010】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。本発明においては、カルボン酸基を有するラジカル重合性不飽和単量体と環状ラクトンとを、カルボン酸基を有するラジカル重合性不飽和単量体と環状ラクトンとの合計100重量部に対し1重量部～50重量部の水を添加の上、酸性触媒を用いて反応させ、続いて減圧脱低沸（反応）させることでラクトン系ポリエステル不飽和単量体を製造する。この製造方法は従来法に比べ安価であり、又、構造式（1）の m 値の平均が2.5以下であるラクトン系ポリエステル不飽和単量体を得られる。

【0011】

【化3】

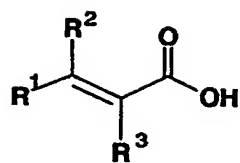


（式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 および R^7 は水素原子、炭素数1～10の置換または無置換アルキル基、置換または無置換アリール基、置換または無置換アルコシカルボニル基、置換または無置換アルコキシ基、置換または無置換アリールオキシ基、ハロゲン原子より選ばれる置換基を表す。又、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 および R^7 は互いに結合して1または2以上の環を形成しても良い。 n は1から7の整数、 m は1から100の整数である。)

【0012】

本発明で使用されるカルボン酸基を有するラジカル重合性不飽和単量体としては、式（2）に示した構造の化合物を例示することができる。

【化 4】



式 (2)

(式中、 R^1 、 R^2 、および R^3 は水素原子、炭素数1～10の置換または無置換アルキル基、置換または無置換アリール基、置換または無置換アルコキシカルボニル基、置換または無置換アルコキシ基、置換または無置換アリールオキシ基より選ばれる置換基を表す。又、 R^1 、 R^2 、および R^3 は互いに結合して1または2以上の環を形成しても良い。)

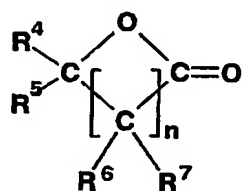
【0013】

カルボン酸基を有するラジカル重合性不飽和単量体としてアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸などが挙げられるが、これらのうち、アクリル酸、メタクリル酸が特に好ましい。

【0014】

本発明で使用する環状ラクトンとしては、以下の式(3)で示される構造をもつものを挙げることができる。

【化 5】



式 (3)

(式中、 R^4 、 R^5 、 R^6 および R^7 は水素原子、炭素数1～10の置換または無置換アルキル基、置換または無置換アリール基、置換または無置換アルコキシカルボニル基、置換または無置換アルコキシ基、置換または無置換アリールオキシ基、ハロゲン原子より選ばれる置換基を表す。又、 R^4 、 R^5 、 R^6 および R^7 は互いに結合して1または2以上の環を形成しても良い。 n は1から7の整数である。)

【0015】

環状ラクトンの具体例としては ϵ -カプロラクトン、トリメチル ϵ -カプロ

ラクトン、モノメチルー ϵ -カプロラクトン、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 δ -バレロラクトン等が挙げられる。

【0016】

本発明でカルボン酸基を有するラジカル重合性不飽和単量体と環状ラクトンとの反応時に使用しうる酸性触媒としては、テトラエチルチタネート、テトラプロピルチタネート、テトラブチルチタネート等の有機チタン系化合物、オクチル酸第一スズ、ジブチルスズオキサイド、ジブチルスズジラウレート、モノ- n -ブチルスズ脂肪酸塩等の有機スズ化合物、塩化第一スズ、臭化第一スズ、ヨウ化第一スズ等のハロゲン化第一スズ等のルイス酸、および硫酸、 p -トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、スルホン酸型イオン交換樹脂などのブレンステッド酸が挙げられるが、反応液への溶解性や取り扱いやすさの面から p -トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、硫酸が望ましい。

【0017】

酸性触媒の使用量はカルボン酸基を有するラジカル重合性不飽和単量体と環状ラクトンとの合計 100 重量部に対し 0.1~20 重量部が好ましく、さらに好ましくは 1~10 重量部である。触媒の使用量が 0.1 重量部未満では反応が著しく遅く、反応時間が長くなることで品質が悪化する可能性があり、又、経済的でもない。逆に 20 重量部以上では反応時間は短くなるが、副反応生成物が増加して品質に悪影響を与えるので好ましくない。

【0018】

本発明でカルボン酸基を有するラジカル重合性不飽和単量体と環状ラクトンとを、反応時に添加する水は、水として添加するものであっても、化合物中に結晶水として含まれるものであってもよい。その水の量は、カルボン酸基を有するラジカル重合性不飽和単量体と環状ラクトンとの合計 100 重量部に対し、好ましくは 1 重量部~50 重量部であり、さらに好ましくは 2 重量部~10 重量部である。

【0019】

反応時に添加する水の量が、ラジカル重合性不飽和単量体と環状ラクトンとの合計 100 重量部に対して 1 重量部より少ないとカルボン酸基を有するラジカル

重合性不飽和単量体の転化速度が充分ではなく反応時間が長くなり、逆に50重量部以上の場合、生成物の加水分解が進みすぎるため、減圧脱低沸（反応）の所要時間が長くなるので望ましくない。

【0020】

本発明においては、カルボン酸基を有するラジカル重合性不飽和単量体と環状ラクトンとの反応時に適切な溶媒を使用しても良く、生成物と副反応を起こさない範囲のものであれば、使用する溶媒の種類には特に制限はない。

【0021】

カルボン酸基を有するラジカル重合性不飽和単量体に対する環状ラクトンの使用量は目的とするラクトン系ポリエステル不飽和単量体の分子量に応じて決まる量であり、また添加する水の量、触媒量、溶媒量によっても変化するが、カルボン酸基を有するラジカル重合性不飽和単量体100重量部に対し環状ラクトン5～2000重量部が好ましい。

【0022】

本発明においてカルボン酸基を有するラジカル重合性不飽和単量体と環状ラクトンとの反応は、まず常圧或いは加圧下において実施され、続いて、カルボン酸基を有するラジカル重合性不飽和単量体の転化速度が小さくなった時点より、徐々に反応器内を減圧して過剰の未反応のカルボン酸基を有するラジカル重合性不飽和単量体および水を減圧留去し、反応中間体とカルボン酸基を有するラジカル重合性不飽和単量体との脱水縮合が十分に進行して反応中間体の末端水酸基量が無視できる程度まで減少した時点で触媒を失活させて終了する。

【0023】

この反応における反応温度は0℃～150℃、好ましくは60～120℃である。反応温度が0℃未満では反応速度が著しく遅く、経済的でない。逆に、150℃以上ではラジカル重合性不飽和単量体同士の重合反応が著しく生じるので、いずれも好ましくない。尚、反応雰囲気は空気流通下で差し支えないが、安全上の問題や着色等を避けるために原料および生成物のラジカル重合性不飽和基がラジカル重合しない程度に酸素濃度を低下させてもよい。又、必要に応じて、反応時には各種重合禁止剤を使用することができる。

【0024】

反応終了後、未反応のカルボン酸基を有するラジカル重合性不飽和単量体の除去処理を行い、ラクトン系ポリエステル不飽和単量体が製造される。

【0025】

尚、上記カルボン酸基を有するラジカル重合性不飽和単量体の除去処理後、或いは、除去処理操作途中に、精製工程を加えても良い。精製工程としては例えば、反応触媒として p-トルエンスルホン酸を使用した場合は、水酸化ナトリウムを含んだ溶液等を添加して触媒を中和失活させる際に生じる塩を、トルエンなどの有機溶媒に希釈して濾過や水洗浄により除去することや、活性炭等を用いて脱色操作することが挙げられる。

【0026】

本発明の製造方法で得られたカルボン酸末端基を有するラクトン系ポリエステル不飽和単量体は、合成樹脂原料あるいは組成物の構成成分として好適に使用できる。具体例としては、各種半導体やプリント基板などに使用されるレジストインク組成物、光学フィルター、プリズム、鏡、写真材料等の光学用品、蛍光灯、水銀灯等の光源用部材、精密機械、電子電気機器用部材、各種ディスプレイから発生する電磁波等の遮断用材、ガラス代替品とその表面コーティング材、住居、施設、輸送機器等の窓ガラス、採光ガラス及び光源保護ガラス用のコーティング材、住居、施設、輸送機器、自動車等の内外装材及び内外装用塗料、食品、化学品、薬品等の容器又は包装材、農工業用シート又はフィルム材、印刷物、染色物、スポーツウェア、ストッキング、帽子等の衣料用繊維製品及び繊維、カーテン、絨毯、壁紙等の家庭用内装品、プラスチックレンズ、コンタクトレンズ等の光学材料、テープ、インク等の文房具、標示板、標示器等とその表面コーティング材、等に使用することができる。

【0027】

【実施例】

以下、本発明を実施例に基づいて説明するが、本発明はその要旨を越えない限り以下の記載例に限定されるものではない。なお、以下の記載例において、「%」は、重量基準によるものとする。

【0028】

(実施例1)

冷却管、排気ベント、窒素導入管、温度計及び攪拌器を備えたガラス製フラスコに、アクリル酸4002g (55.5モル)、4-メトキシフェノール (MEHQ) 0.89g (7.2ミリモル) および純水100g (5.5モル)、p-トルエンスルホン酸1水和物157g (0.8モル) を混合し、内部温度80℃に昇温した後、ε-カプロラクトン634g (5.6モル) を4時間かけて添加し、さらに同温で4時間攪拌した。この後、内部温度を80℃に保ち攪拌を継続しつつ、徐々に減圧し、200mmHg～70mmHgまで1時間かけて徐々に減圧し、さらに50mmHgにて20分間、30mmHg～20mmHgで20分間減圧脱低沸した。この時点で仕込んだ水の量の6倍程度の重量の留出液量を確認した。この後、反応液を30℃まで冷却し、反応液にNaOH33.04g (0.8モル) を10%水溶液として添加した。続いて、反応液にトルエン4.01を添加し、純水2.51で3回洗浄後、有機層溶液をロータリーエバポレーターで減圧濃縮、脱低沸した。得られた淡黄色オイル状反応生成物は1216gであった。生成物のテトラヒドロフラン溶離液をGPCで分析した結果を図1に示した。GPCピークプロファイル解析の結果、ポリエチレングリコール換算で数平均分子量 (M_n) が269、重量平均分子量 (M_w) が290であることが判明した。得られた生成物の ^1H -核磁気共鳴スペクトルを図2に示した。 ^1H -NMRスペクトルの積分値から計算した所、アクリル酸に対する平均的なε-カプロラクトンの付加モル数は1.15であった。又、JIS K0070に記載の測定法にて酸価を測定したところ、酸価は272.2mg KOH/gであった。

【0029】

(実施例2)

冷却管、排気ベント、窒素導入管、温度計及び攪拌器を備えたガラス製フラスコに、メタクリル酸4779g (55.5モル)、MEHQ 0.89g (7.2ミリモル) および純水100g (5.5モル)、p-トルエンスルホン酸1水和物182.7g (0.96モル) を混合し、内部温度80℃に昇温した後ε-カ

プロラクトン 634 g (5.5 モル) を 4 時間かけて添加し、さらに同温で 4 時間攪拌した。この後、一旦温度を室温まで下げ、除々に減圧して 100~80 mmHg にしたあと、内部温度を 80℃ まで 60 分かけて徐々に昇温し、さらに 50 mmHg まで減圧して 5 時間減圧脱低沸し、1436 g の留出液を確認した。この後、反応液を 30℃ まで冷却し、反応液に NaOH 38.49 g (0.96 モル) を 10% 水溶液として添加した。これにトルエン 4.01 を添加し、純水 2.51 で 3 回洗浄した。こうして得られた有機層溶液をロータリーエバポレーターを用いて 20 mmHg で 3410 g まで濃縮した。得られた濃縮溶液のうち、728 g をさらにロータリーエバポレーターで 5 mmHg にて減圧濃縮、脱低沸後ガラスフィルターで濾過した。得られたオイル状反応生成物は 337 g であった。生成物のテトラヒドロフラン溶離液を GPC で分析した結果を図 3 に示した。GPC ピークプロファイル解析の結果、ポリエチレングリコール換算で数平均分子量 (M_n) が 270、重量平均分子量 (M_w) が 295 であることが判明した。得られた生成物の ^1H -核磁気共鳴スペクトルを図 4 に示した。 ^1H -NMR スペクトルの積分値から計算した所、アクリル酸に対する平均的な ϵ -カプロラクトンの付加モル数は 1.56 であった。又、酸価は 319.1 mg KOH / g であった。

【0030】

(実施例 3)

冷却管、排気ベント、窒素導入管、温度計及び攪拌器を備えたガラス製フラスコに、アクリル酸 1200 g (16.5 モル)、 ϵ -カプロラクトン 1520 g (13.5 モル)、MEHQ 2.32 g (18.7 ミリモル) および純水 95.8 g (5.3 モル) の混合物に、p-トルエンスルホン酸 1 水和物 95.8 g (0.5 モル) を 30 分間かけて添加し、内部温度 80℃ に昇温して同温で 4 時間攪拌した。この後、反応温度を 80℃ に保ち攪拌を継続しつつ、200 mmHg ~ 70 mmHg まで 1 時間 20 分かけて徐々に減圧し、さらに 50 mmHg にて 20 分間、30 mmHg ~ 20 mmHg で 20 分間減圧脱低沸した。この時点で仕込んだ水の量の 3 倍程度の重量の留出液量を確認した。この後、反応液を 30℃ まで冷却した。反応液に NaOH 20.2 g (0.5 モル) を 10% 水溶液と

して添加した。反応液にトルエン 4.01 を添加し、純水 2.71 で 3 回洗浄後、溶液をロータリーエバポレーターで減圧濃縮、脱低沸した。得られたオイル状反応生成物は 1964 g であった。また酸価は 198 mg KOH/g であり、E 型粘度計を用いて測定したところ粘度は 115 cps (25℃) であることが判明した。色相評価結果はガードナー 2 であった。生成物のテトラヒドロフラン溶離液を GPC で分析した結果を図 5 に示した。GPC ピークプロファイル解析の結果、ポリエチレングリコール換算で数平均分子量 (M_n) が 438、重量平均分子量 (M_w) が 568、また M_w/M_n が 1.30 であることが判明した。得られた生成物の ^1H -核磁気共鳴スペクトルを図 6 に示した。 ^1H -NMR スペクトルの積分値から計算した所、アクリル酸に対する平均的な ϵ -カプロラク톤の付加モル数は 2.03 であった。

【0031】

(実施例 4)

冷却管、排気ベント、窒素導入管、温度計及び攪拌器を備えたガラス製フラスコに、アクリル酸 400.0 g (5.55 モル)、および純水 28.1 g (1.56 モル)、MEHQ 0.442 g (3.56 ミリモル)、p-トルエンスルホン酸 1 水和物 30.1 g (0.158 モル) を入れ、内部温度 80℃ に昇温して同温で攪拌しつつ、 ϵ -カプロラク톤 507.0 g (4.44 モル) を 4 時間かけて滴下した。反応温度を 80℃ に保ち攪拌を継続しつつ、さらに 4 時間攪拌した後、200 mmHg ~ 70 mmHg まで 1 時間 20 分かけて徐々に減圧し、さらに 50 mmHg にて 20 分間、30 mmHg ~ 20 mmHg で 20 分間減圧脱低沸した。この時点で仕込んだ水の量の 3 倍程度の重量の留出液を確認した。この後、反応液を 30℃ まで冷却し、10% NaOH 水溶液 6.65 g (0.166 モル) を添加した。反応液にトルエン 1.31 を添加し、純水 0.91 で 3 回洗浄後、溶液をロータリーエバポレーターで減圧濃縮、脱低沸した。得られたオイル状反応生成物は 1678.1 g であり、 ^1H -NMR による分析の結果、アクリル酸 1 モルに対し ϵ -カプロラク톤が平均 2.03 モル付加しており、また、仕込みアクリル酸のうち、36.8% が ϵ -カプロラク톤と反応したことが判明した。生成物のテトラヒドロフラン溶離液を GPC で分析した結果、ポ

リエチレングリコール換算で数平均分子量 (M_n) が 433、重量平均分子量 (M_w) が 563、また M_w/M_n が 1.30 であることが判明した。得られた生成物の ^1H -核磁気共鳴スペクトルを図 7 に示した。

【0032】

(比較例 1)

冷却管、排気バント、窒素導入管、温度計及び攪拌器を備えたガラス製フラスコに、アクリル酸 400.0 g (5.55 モル)、MEHQ 0.442 g (3.56 ミリモル)、p-トルエンスルホン酸 1 水和物 30.1 g (0.158 モル) を入れ、内部温度 80℃ に昇温して同温で攪拌しつつ、 ϵ -カプロラクトン 507.0 g (4.44 モル) を 4 時間かけて滴下した。反応温度を 80℃ に保ち攪拌を継続しつつ、さらに 2 時間攪拌した。この後、反応液を 30℃ まで冷却し、10% NaOH 水溶液 6.65 g (0.166 モル) を添加した。反応液にトルエン 1.31 を添加し、純水 0.91 で 3 回洗浄後、溶液をロータリーエバポレーターで減圧濃縮、脱低沸した。得られたオイル状反応生成物は 1651.7 g であり、 ^1H -NMR による分析の結果、アクリル酸 1 モルに対し ϵ -カプロラクトンが平均 3.09 モル付加しており、また、仕込みアクリル酸のうち、24.5% だけが ϵ -カプロラクトンと反応したことが判明した。

生成物のテトラヒドロフラン溶離液を GPC で分析した結果、ポリエチレングリコール換算で数平均分子量 (M_n) が 569、重量平均分子量 (M_w) が 842、また M_w/M_n が 1.48 であることが判明した。得られた生成物の ^1H -核磁気共鳴スペクトルを図 8 に示した。

【0033】

実施例 4 および比較例 1 の結果を表 1 に示す。この表より、アクリル酸/ ϵ -カプロラクトンの仕込み比率が同じであるにもかかわらず、反応時に十分な量の水を共存させた実施例 4 では、アクリル酸の転化率が約 1.5 倍と大きく向上すること、およびカプロラクトン付加モル数が同 2/3 と、従来法である比較例 1 よりも低分子量のものが製造できることが分かる。

【0034】

【表 1】

	反応時共存水 * 1	アクリル酸転化率 * 2	カプロラクトン 付加モル数
比較例 1	0.3 重量部	24.5 %	3.09
実施例 4	3.4 重量部	36.7 %	2.03

* 1) アクリル酸と ϵ -カプロラクトンの合計を 100 重量部とした場合の量

* 2) 反応生成物中のラクトンと結合したアクリル酸ユニットの重量を $^1\text{H-NMR}$ 積分値より計算で求め、これと仕込みアクリル酸重量とから計算された値。

【0035】

【発明の効果】

本発明によれば、実用的な品質のカルボン酸末端基を有するラクトン系ポリエステル不飽和単量体を低コストで製造できる。

【0036】

【図面の簡単な説明】

【図 1】

図 1 は実施例 1 で得られた生成物の GPC ピークプロファイルである。

【図 2】

図 2 は実施例 1 で得られた生成物の ^1H -核磁気共鳴スペクトルである。

【図 3】

図 3 は実施例 2 で得られた生成物の GPC ピークプロファイルである。

【図 4】

図 4 は実施例 2 で得られた生成物の ^1H -核磁気共鳴スペクトルである。

【図 5】

図 5 は実施例 3 で得られた生成物の GPC ピークプロファイルである。

【図 6】

図 6 は実施例 3 で得られた生成物の ^1H -核磁気共鳴スペクトルである。

【図 7】

図 7 は実施例 4 で得られた生成物の ^1H -核磁気共鳴スペクトルである。

【図 8】

図 8 は比較例 1 で得られた生成物の ^1H -核磁気共鳴スペクトルである。

【図 9】

図 9 は実施例 4 および比較例 1 の合成時の残アクリル酸量の経時変化の比較プロットである。

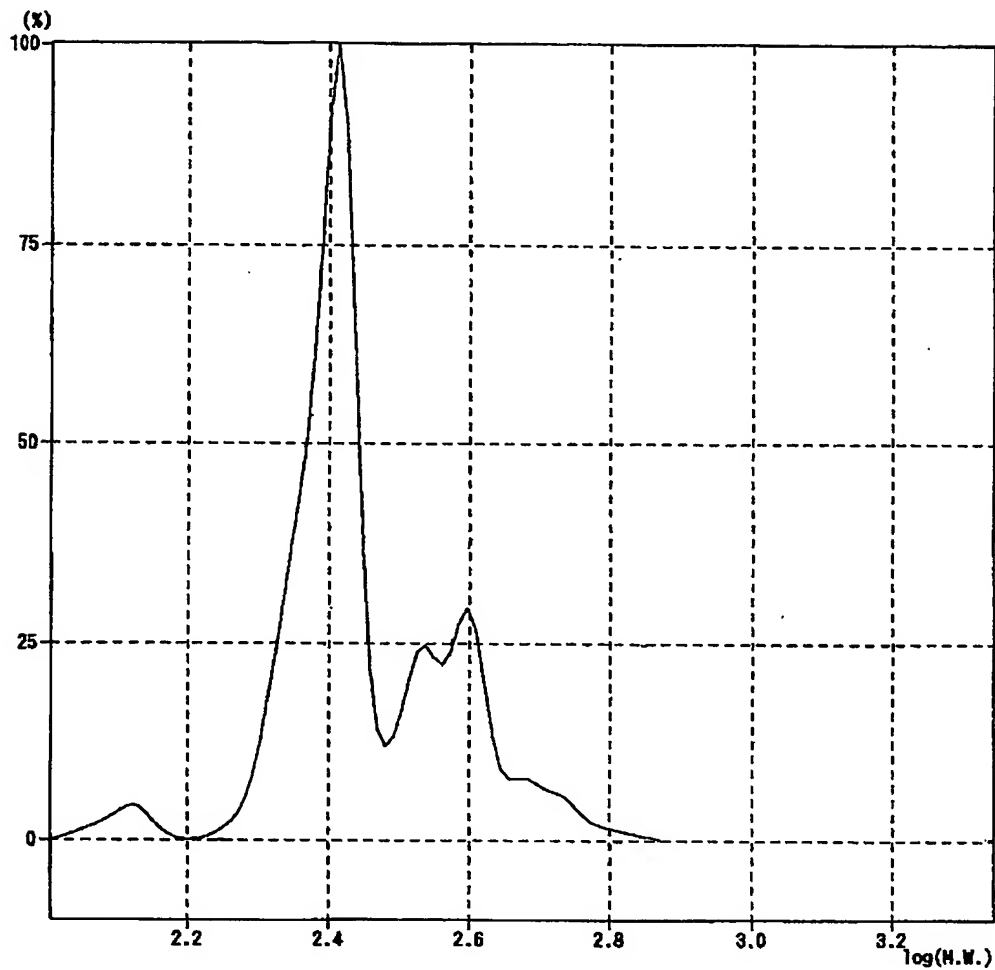
【図 10】

図 10 は実施例 4 および比較例 1 で得られた生成物の GPC ピークプロファイルの比較プロットである。

【書類名】 図面

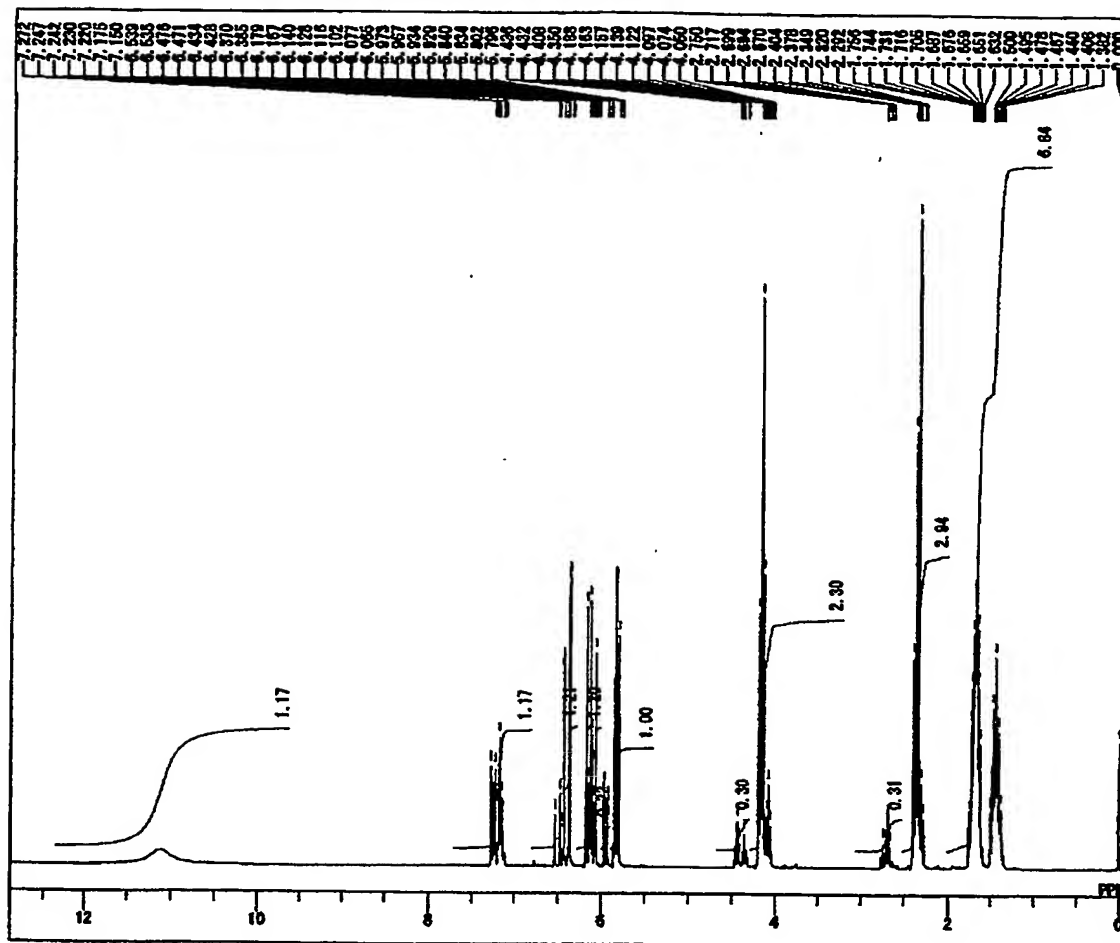
【図 1】

実施例 1 で得られた生成物の GPC ピークプロファイル



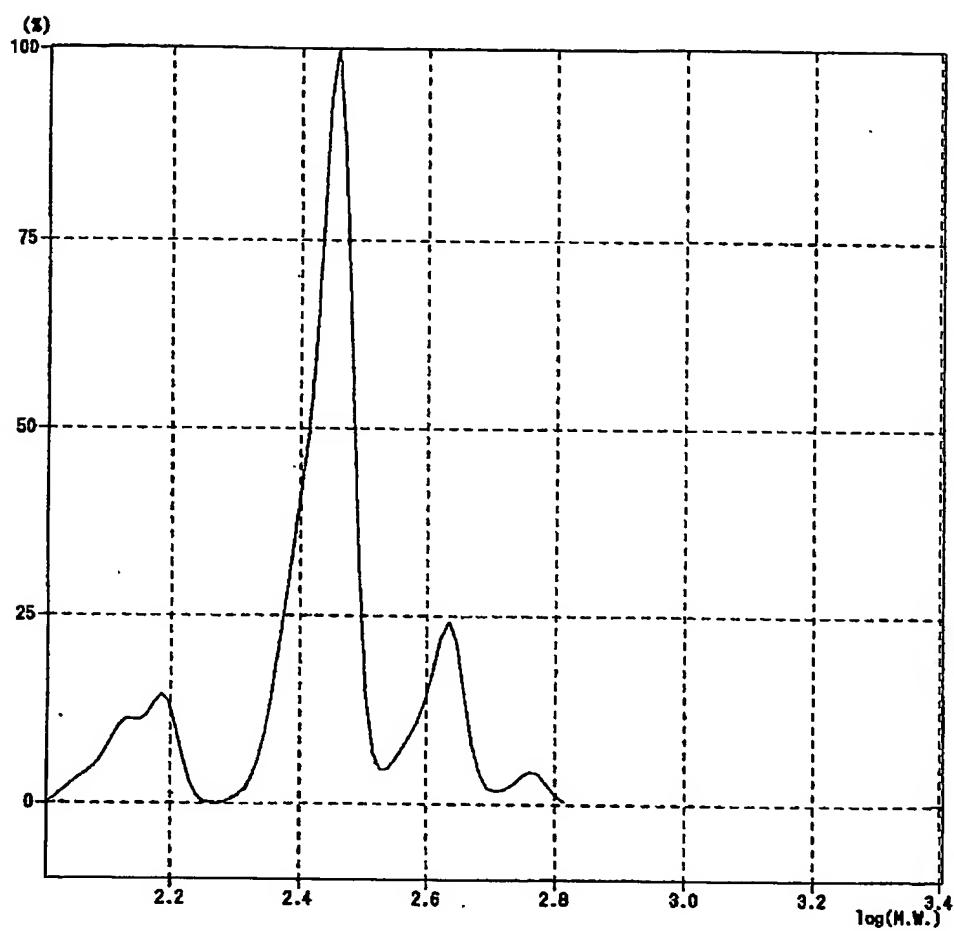
【図2】

実施例1で得られた生成物の ^1H -核磁気共鳴スペクトル



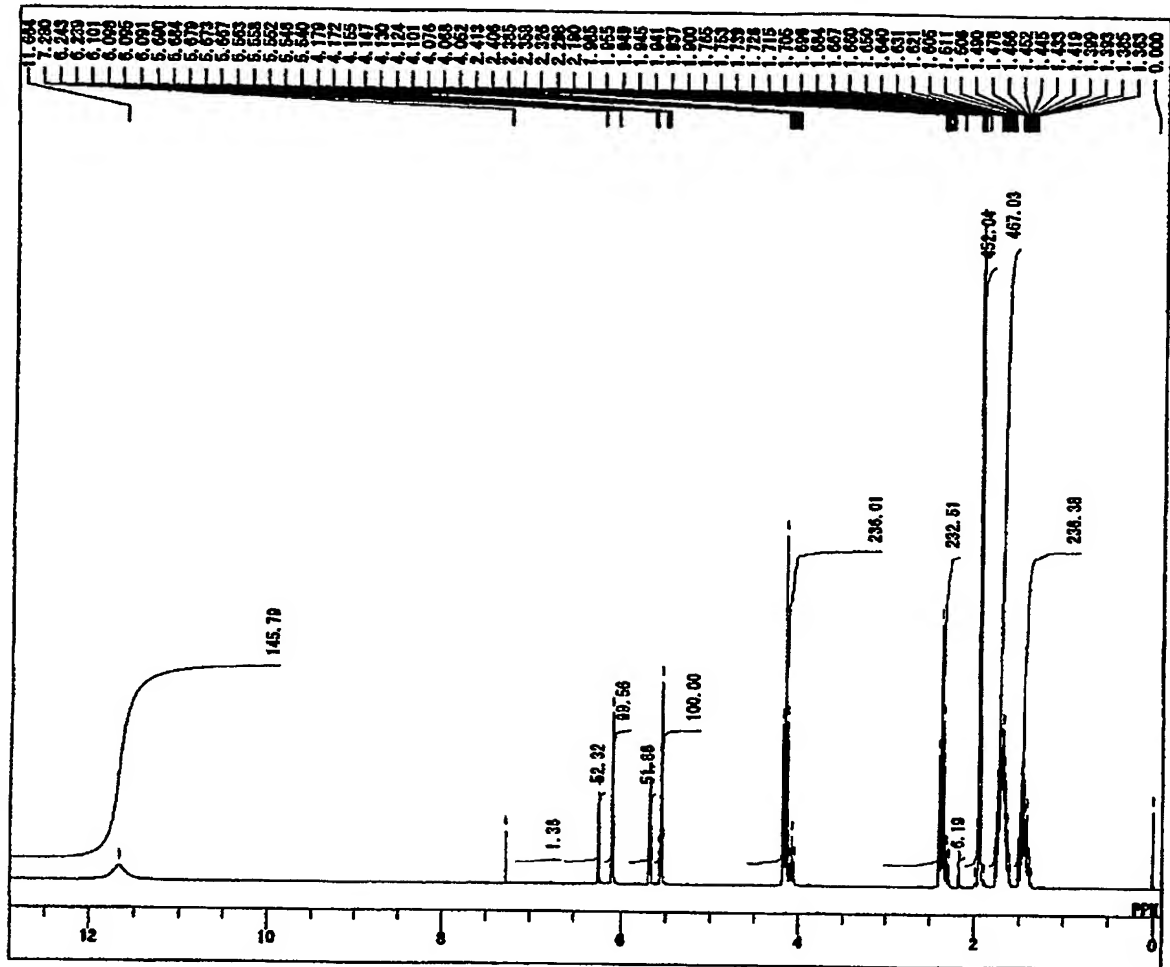
【図 3】

実施例 2 で得られた生成物の GPC ピークプロファイル



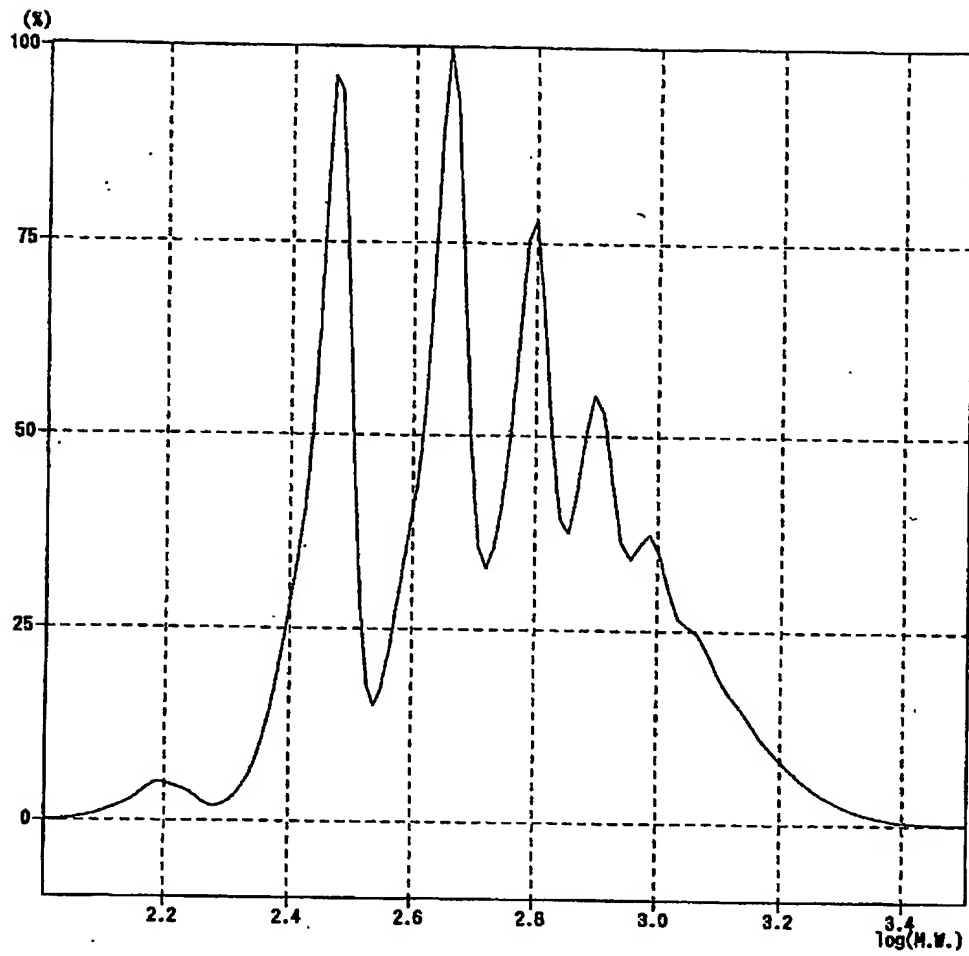
【図 4】

実施例 2 で得られた生成物の ^1H -核磁気共鳴スペクトル



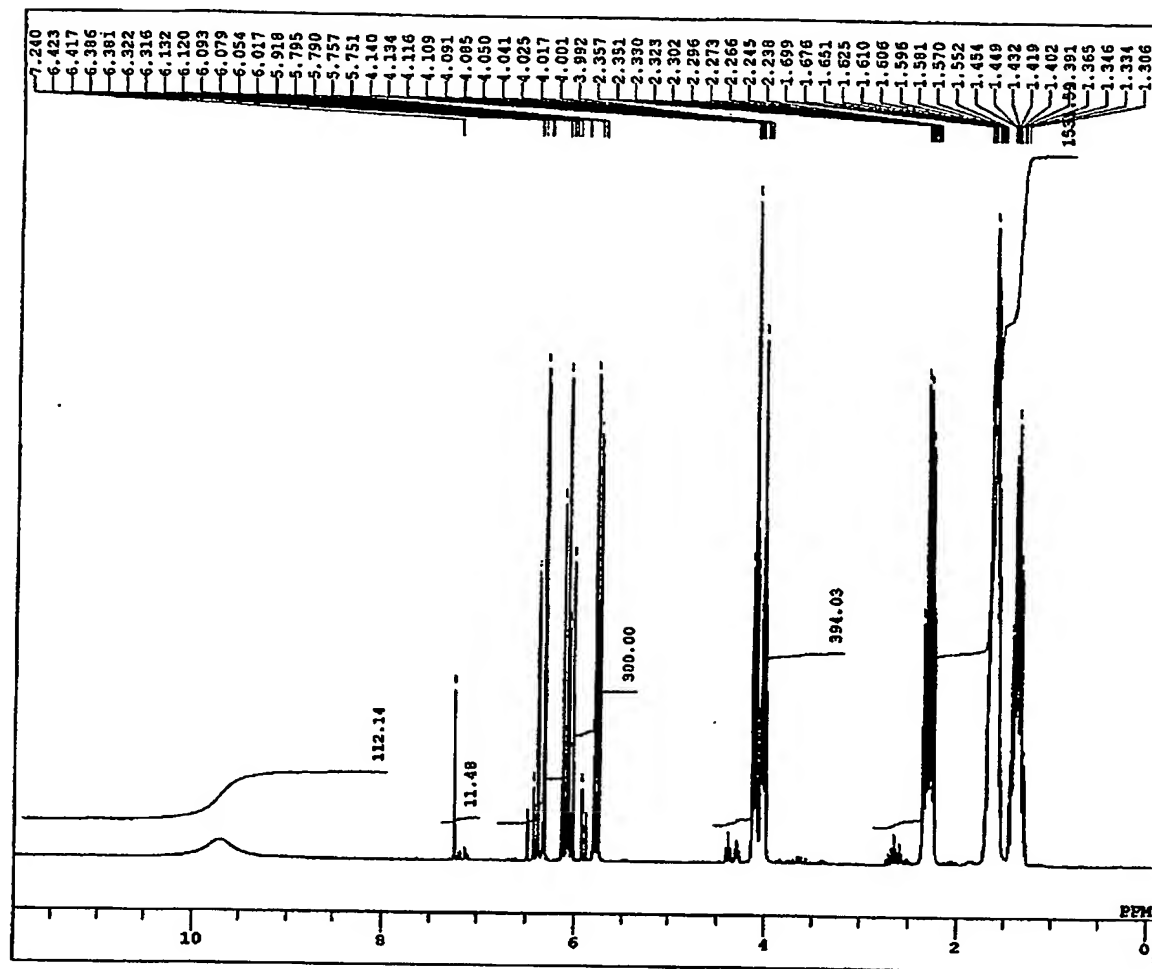
【図 5】

実施例 3 で得られた生成物の GPC ピークプロファイル

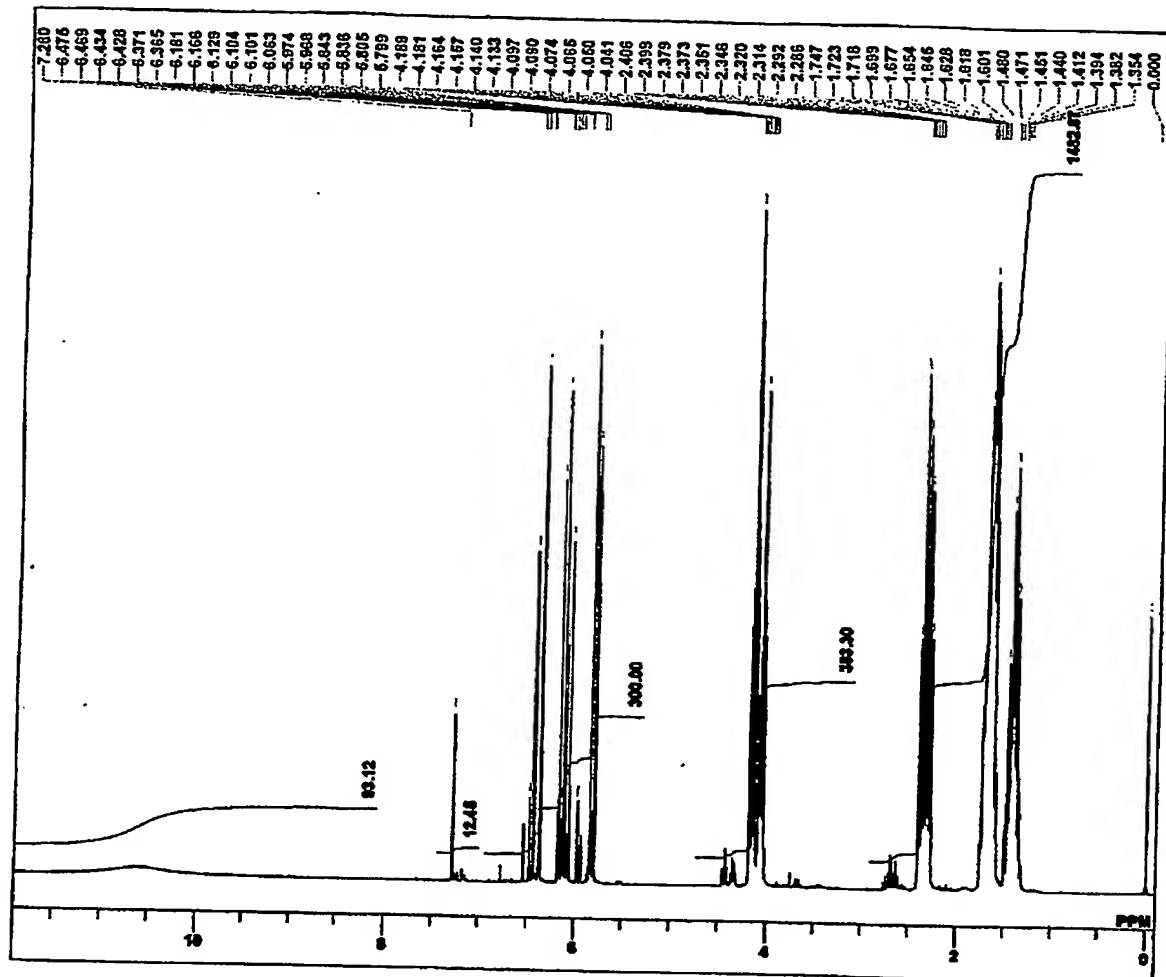


【図 6】

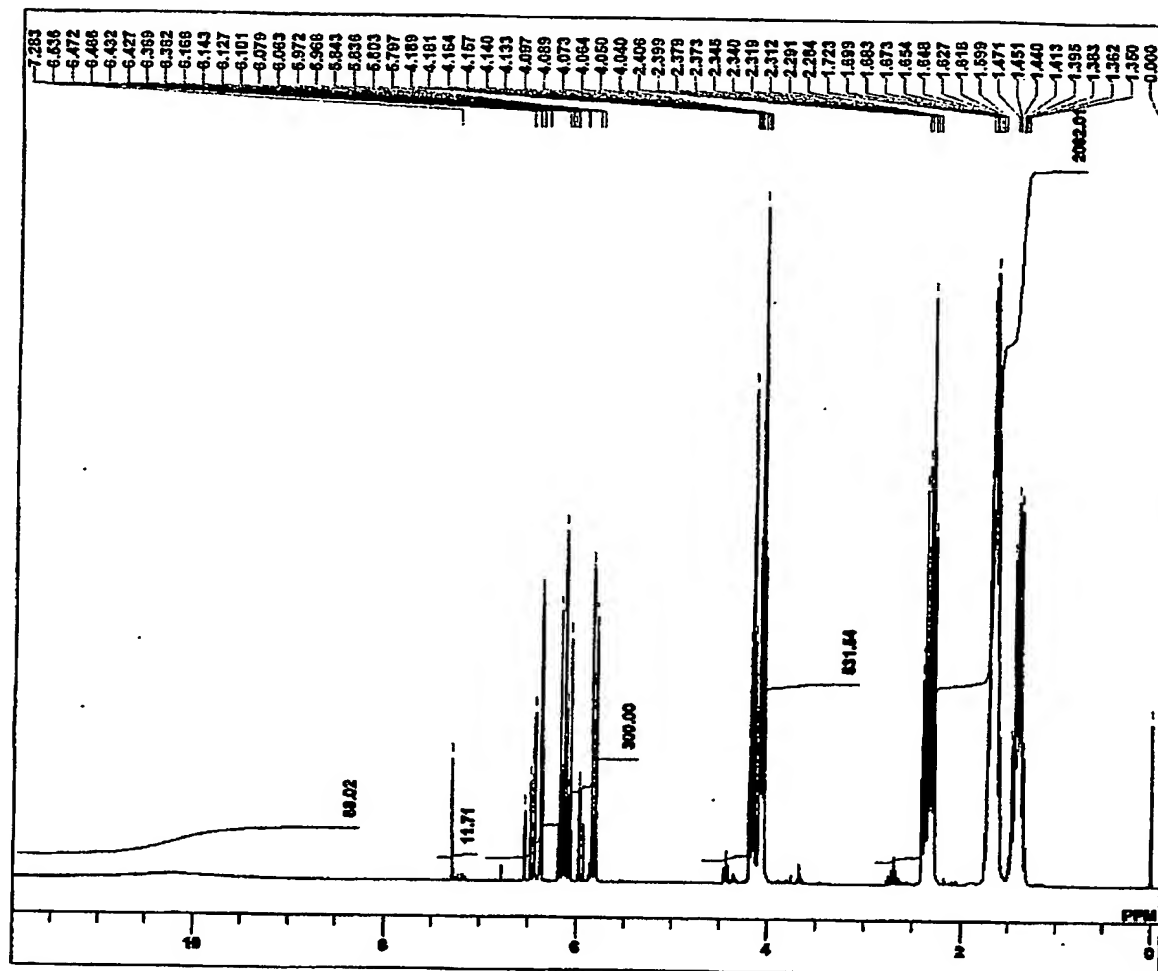
実施例 3 で得られた生成物の ^1H -核磁気共鳴スペクトル



【図7】

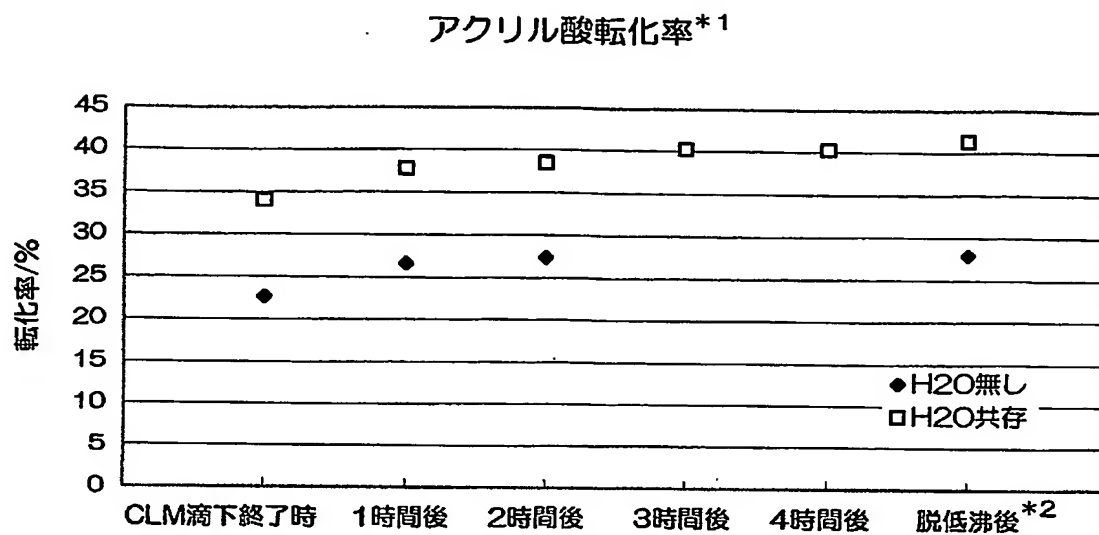
実施例4で得られた生成物の¹H-核磁気共鳴スペクトル

【図 8】

比較例 1 で得られた生成物の ^1H -核磁気共鳴スペクトル

【図 9】

実施例 4 及び比較例 1 の合成時の残アクリル酸量の経時変化の比較プロット

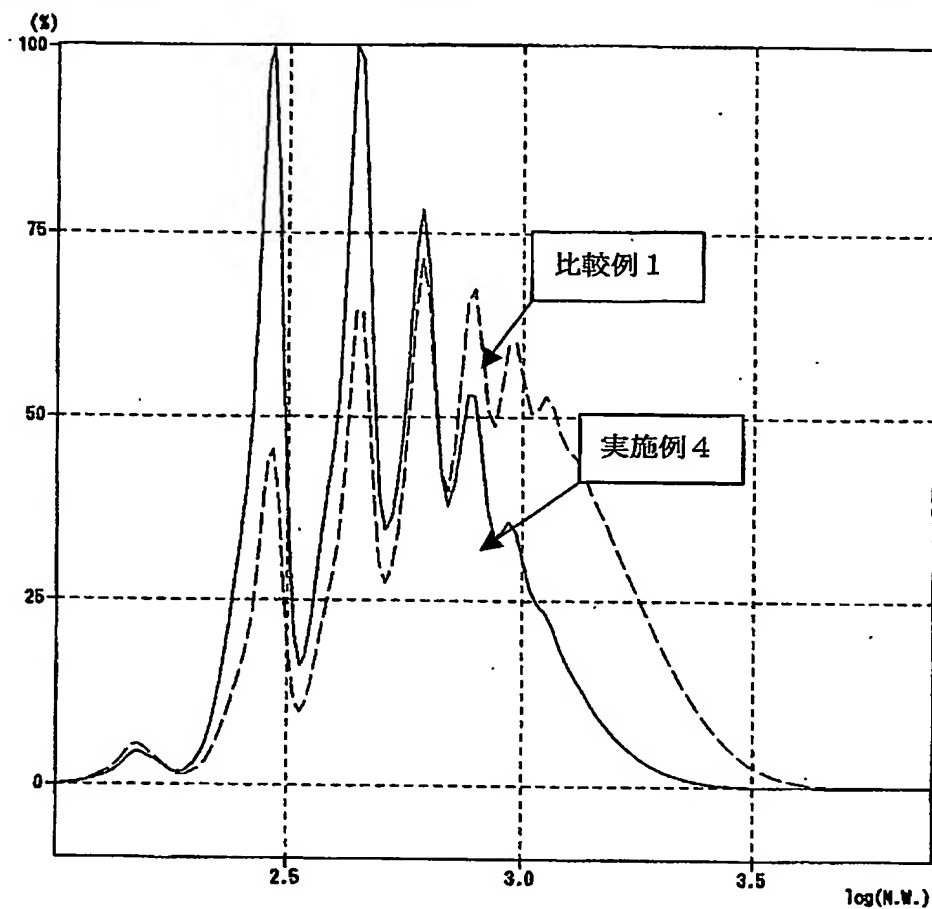


* 1 GC分析値

* 2 脱低沸後の最終品の¹H-NMRスペクトル積分値を用いて、計算により求められた値。

【図 10】

実施例 4 及び比較例 1 で得られた生成物の GPC ピークプロファイルの比較



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 実用的な品質のカルボン酸末端基を有するラクトン系ポリエステル不飽和単量体を低コストで製造する方法を提供する。

【解決手段】 カルボン酸基を有するラジカル重合性不飽和単量体と環状ラクトンとを、カルボン酸基を有するラジカル重合性不飽和単量体と環状ラクトンとの合計 100 重量部に対し 1 重量部～50 重量部の水を添加の上、酸性触媒を用いて常圧で反応させ、続いて減圧脱低沸（反応）させることを特徴とする、構造式（1）のラクトン系ポリエステル不飽和単量体の製造方法。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 1 9 4 6 0 9

ページ : 1/E

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 9 0 1]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府堺市鉄砲町 1 番地

氏 名

ダイセル化学工業株式会社